

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306897

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. \* 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
H 01 L 21/308 H 01 L 21/308 B  
C 09 K 13/00 C 09 K 13/00  
H 01 L 21/304 3 2 1 H 01 L 21/304 3 2 1 A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-7476

(22)出願日 平成9年(1997)1月20日

(31)優先権主張番号 特願平8-53094

(32)優先日 平8(1996)3月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000228925  
三菱マテリアルシリコン株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目5番1号

(71) 出願人 000006264  
三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 高橋 功  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三菱  
マテリアルシリコン株式会社内

(72) 発明者 富永 正秋  
埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 須田 正義

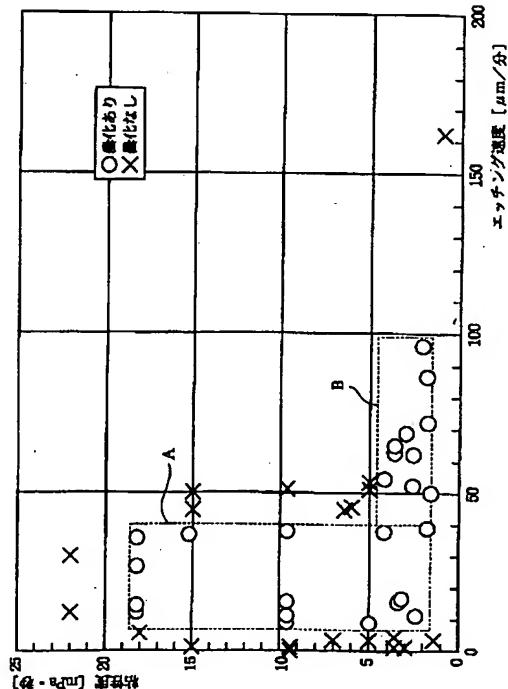
最終頁に綴ぐ

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャント

(57) 【要約】

【課題】 エッチングによるTTVの劣化をエッチング深さの5%以下に抑え、かつウェーハの光沢度を低下させない。

【解決手段】 エッティング速度が  $7 \mu\text{m}/\text{分}$  以上  $40 \mu\text{m}/\text{分}$  未満のとき、粘性度が  $1.4 \text{ MPa} \cdot \text{秒}$  以上  $1.8.5 \text{ MPa} \cdot \text{秒}$  以下であって、エッティング速度が  $40 \mu\text{m}/\text{分}$  以上  $100 \mu\text{m}/\text{分}$  以下のとき、粘性度が  $1.4 \text{ MPa} \cdot \text{秒}$  以上  $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{秒}$  以下であって、表面張力が少なくとも  $60 \text{ dyn/cm}$  である、 $\text{HF}-\text{HNO}_3$  系の酸エッチャントのようなシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャントである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エッティング速度が7  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 未満であって、粘性度が1.4 mPa・秒以上18.5 mPa・秒以下であって、表面張力が少なくとも60 dyne/cmであるシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャント。

【請求項2】 エッティング速度が40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上100  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であって、粘性度が1.4 mPa・秒以上4.5 mPa・秒以下であって、表面張力が少なくとも60 dyne/cmであるシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャント。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はシリコンウェーハの表面粗さを制御するためのエッチャントに関する。更に詳しくはシリコンウェーハのグローバルフラットネス (global flatness) の劣化を抑えて光沢度を低下させるに適したエッチャントに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、シリコンウェーハの化学エッティングは、ブロック切断、外径研削、スライシング、ラッピングなどの主として機械加工プロセスにより生じたシリコンウェーハの表面のダメージ層、即ち加工変質層を除去するために行われている。この化学エッティングではエッチャント (エッティング液) に酸エッチャント又はアルカリエッチャントを用いている。前者はフッ酸 (HF) と硝酸 (HNO<sub>3</sub>) の混酸を水 (H<sub>2</sub>O) 或いは酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) で希釈した3成分系によるエッチャントである。Siはこの硝酸により酸化されてSiO<sub>2</sub>を生成した後、このSiO<sub>2</sub>がフッ酸により溶解除去される。後者はKOH又はNaOHなどを水で希釈したエッチャントである。上記化学エッティングによりシリコンウェーハの加工変質層は除去され、表面粗さは小さくなり平滑面が得られる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記エッチャントでは、鏡面加工されているシリコンウェーハの鏡面をその平坦度を維持しつつ光沢度を均一に低下させることはできなかった。本発明の目的は、エッティングによるTTV (total thickness variation: ウェーハを吸着固定した際のウェーハの厚さの最大値と最小値との差) の劣化をエッティング深さの5%以下に抑え、かつウェーハの光沢度を低下させるシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャントを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 請求項1に係る発明は、図1のAの領域に示すようにエッティング速度が7  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 未満であって、表面張力が少なくとも60 dyne/cmであって、粘性度が1.4 mPa・秒 (ミリパスカル・秒) 以上18.5 mPa・秒以下

であるシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャントである。請求項2に係る発明は、図1のBの領域に示すようにエッティング速度が40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上100  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下であって、表面張力が少なくとも60 dyne/cmであって、粘性度が1.4 mPa・秒以上4.5 mPa・秒以下であるシリコンウェーハ表面粗さ制御用のエッチャントである。

【0005】 エッティング速度を7  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 未満又は40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上100  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下の範囲にすることによって、図2(a)に示すようにウェーハ表面をミクロに観察した場合、エッティングによりシリコンウェーハ表面に生じる気泡 (エッチャントが例えばHF-HNO<sub>3</sub>系の酸エッチャントであれば、NO<sub>x</sub>ガスの気泡) を遅滞なく所望の速度で生成することができる。また表面張力を少なくとも60 dyne/cmにし、かつエッティング速度が7  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 未満のときに粘性度を1.4 mPa・秒以上18.5 mPa・秒の範囲にし、或いはエッティング速度を40  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以上100  $\mu\text{m}/\text{分}$ 以下のときに粘性度を1.4 mPa・秒以上4.5 mPa・秒以下の範囲にすることによって、図2(b)に示すようにウェーハ表面上で気泡を適度な大きさまで成長させ、同時に気泡のウェーハ表面からの離脱を適度に抑制することができる。エッチャントの表面張力により、またエッチャントの粘性に打ち勝って気泡がウェーハ表面から離脱すると、図2(c)に示すように気泡がウェーハ上に存在しない部分aではエッティングが行われていたのに対して、気泡がウェーハ上に存在する部分bでは気泡によりエッチャントがウェーハに接触していなかったため、ウェーハ表面に微細な凹凸が形成される。この微細な凹凸はウェーハ表面に均一に形成されるため、TTVの劣化はエッティング深さの5%以下に抑制され、一方エッティング処理した面における光の反射率は大きく低下し、その面が鏡面であれば疊化し光沢度は低下する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のエッチャントにより処理されるシリコンウェーハとしては、(7)表面にダメージ層をもつウェーハ、例えばラップドウェーハ (以下、LWという) や研削ウェーハ (以下、GWという) 、(4)両面同時に研磨されたボリッシュドウェーハ (以下、両面PWという) などがある。

【0007】 本発明のエッチャントは、上記(7)のダメージ層をもつウェーハに対してはウェーハ表面層のダメージを除去し、均一面を出現させる作用があり、また上記(4)の両面PWに対しては片面を均一にマーキングしてマクロ平坦度を劣化させずに表裏の区別を容易にする作用がある。

【0008】 上記請求項1及び請求項2に記載した条件を満たすエッチャントであれば、酸エッチャントに限らず、アルカリエッチャントでもよい。酸エッチャントと

しては、HF-HNO<sub>3</sub>系エッチャントやHF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>系エッチャントが挙げられる。請求項1及び請求項2に記載した条件を満たすエッチャントを例示すれば、HF(50%):HNO<sub>3</sub>(70%):H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%):H<sub>2</sub>O=2:1:1:1又は2:1:1:1.5、或いはHF(50%):HNO<sub>3</sub>(70%):H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%)=2:1:1などがある。エッチャント速度を7~100μm/分にするためには、例えば上記エッチャントの温度を20~55℃にする必要がある。エッチャントの表面張力を少なくとも60dyn/cmにするためには、HF-HNO<sub>3</sub>の液に対して、表面張力の高いH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を混合する割合又はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>及びH<sub>2</sub>Oを混合する割合を適宜調整する。エッチャントの粘性度を1.4~18.5mPa・秒にするためには、粘性度の高いH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を混合する割合を適宜調整する。エッチャントの粘性度を1.4mPa・秒以上4.5mPa・秒以下にするためには、例えばHF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系エッチャントで25℃の場合には、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(8.5%)を全体の0.2~0.4の割合になるように調整し、エッチャントの粘性度を1.4mPa・秒以上18.5mPa・秒にするためには、例えばHF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系エッチャントで25℃の場合には、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(8.5%)を全体の0.2~0.65の割合になるように調整する。更にエッチャント深さ、即ちエッチャント取りしろに応じてエッチャント処理時間を20~60秒間に調整する。

#### 【0009】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例とともに図面に基づいて詳しく説明する。

＜実施例1＞それぞれ直径が200mmの研削ウェーハ(GW)、ラップドウェーハ(LW)及び両面同時研磨したシリコンウェーハ(両面PW)を各6枚用意した。これらの18枚のウェーハの片面を図3に示すようにエッチャント時間を使って化学エッチャントした。即ち、図3(a)に示すように、シリコンウェーハ10より広い面積を有する表面が極めて平滑でエッチャントに対して疎水性のあるポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)製の台板11を容器12の底部に配置し、この台板11の中心にウェーハ裏面が密着するようにウェーハ10を置いた。次いでウェーハ10の外径より大きな内

径を有するポリテトラフルオロエチレン(商品名:テフロン)製の筒13を台板11上のウェーハ10を囲むように台板上に置いた。この筒13の中にエッチャント速度が約11μm/分であって、粘性度が2.2mPa・秒であって、表面張力が61.0dyn/cmである25℃の酸エッチャント14を静かに注入した。この酸エッチャントはHFとHNO<sub>3</sub>とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oとを、HF(50%):HNO<sub>3</sub>(70%):H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%):H<sub>2</sub>O=2:1:1:1.5の比率で混合して調製された。この酸エッチャント14を40~300秒間ウェーハ10上に静置した後、図3(b)に示すように筒13を取外して容器12内に純水を大量に入れ、酸エッチャントを希釀して反応を停止させるとともにウェーハ表面を洗浄した。次にウェーハ10を台板11とともに容器12から取り出し、ウェーハ10を台板11から剥離して乾燥することによりエッチャント処理面が変化したシリコンウェーハを得た。上記エッチャント時間を6通り変えることにより、表1に示す6種類のエッチャント深さ(取りしろ)が得られた。なお表1には両面PWの結果のみ示す。

【0010】＜比較例1＞実施例1と同じLW及び両面PWをそれぞれ6枚用意した。エッチャントとしてエッチャント速度が約30μm/分であって、粘性度が1.0mPa・秒であって、表面張力が約45dyn/cmである30℃のHF(50%):HNO<sub>3</sub>(70%):CH<sub>3</sub>COOH(90%)=1:3:2を用いる以外、実施例1と同様にして12枚のウェーハを酸エッチャントした。エッチャント時間を6通り変えることにより、表1に示す6種類のエッチャント深さ(取りしろ)が得られた。なお表1には両面PWの結果のみ示す。

#### 【0011】＜比較試験1＞

##### A. エッチャント前後のTTVの差の測定

実施例1及び比較例1の各6枚の両面PWのエッチャント前後のTTVを測定した。各両面PWのTTVの差をエッチャントの取りしろで除してその割合(%)を求めた。その結果を表1及び図4に示す。

#### 【0012】

##### 【表1】

	(a)エッティング 深さ(取りしろ) ( $\mu\text{m}$ )	(b)エッチ 前のTTV ( $\mu\text{m}$ )	(c)エッチ 後のTTV ( $\mu\text{m}$ )	(d)=(b)と (c)との差 ( $\mu\text{m}$ )	(d)/(a) (%)
実 施 例 1	4	0.90	1.01	0.11	2.8
	10	1.12	1.32	0.30	3.0
	27	0.91	1.95	1.04	3.9
	38	0.99	2.87	1.88	4.9
	48	0.85	2.66	1.81	3.8
	50	0.87	2.93	2.06	4.1
比 較 例 1	10	1.02	1.45	0.43	4.3
	22	0.94	2.83	1.89	8.6
	28	0.97	3.39	2.42	8.6
	39	0.91	4.07	3.16	8.1
	50	1.13	6.29	5.16	10.3
	50	0.99	7.10	6.11	12.2

【0013】表1及び図4から明らかなように、比較例1の両面PWがエッティングによりTTVの差がエッティングの取りしろに比例して大きく増大するのに対して、実施例1の両面PWのTTVの差は取りしろが多くなっても僅かに増加するに過ぎなかった。また取りしろに対するTTVの劣化が比較例1では15%以下であったのにに対して、実施例1では5%以下であった。

#### 【0014】B. 光沢度の変化

実施例1では両面PW、GW及びLWについて、比較例1では両面PW及びLWについてエッティング前の光沢度と、エッティング後の光沢度をエッティング取りしろに応じて測定した。この光沢度は日本電色社製の光沢度計によりグロス(Gross)60°の規格で測定した。実施例1の各ウェーハの結果を図5に、比較例1の各ウェーハの結果を図6にそれぞれ示す。図6から明らかなように、比較例1の両面PWはエッティングによる取りしろ量が大きくなても、それ程光沢度は変化しなかった。一方比較例のLWは取りしろ量が大きくなるとその光沢度は向上した。これに対して、図5から明らかなように、実施例1のLWは元来光沢度は低い(光沢度=約5%)ためエッティングによる取りしろ量に拘わらず光沢度は変化しなかった。しかし実施例1の両面PW及びGWはエッティング前の光沢度が取りしろ10 $\mu\text{m}$ でほぼ半減(約18.0%及び約15.0%)し、取りしろ50 $\mu\text{m}$ では光沢度5%に変化した。これにより両面PWの片面にのみ実施例1のエッチャントでエッティングすれば、疊化加工を行うことができる事が判明した。

【0015】<実施例2～20>実施例1と同じHF(5%)とHNO<sub>3</sub>(70%)とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%)とH<sub>2</sub>Oとからなる

25℃の19種類(実施例2～20)の酸エッチャントを用意した。これらの配合比は表2に示すように互いに異なる。またこれらの酸エッチャントの温度、エッティング速度、粘性度及び表面張力は表2に示される。更にこれらのエッティング速度及び粘性度の関係は図1の○印で示される。これらの酸エッチャントを用いて実施例1と同様に両面PWをそれぞれ30秒間だけ酸エッティングした。

【0016】<比較例2～15>実施例1と同じHF(5%)とHNO<sub>3</sub>(70%)とH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%)とH<sub>2</sub>Oとからなる25℃の14種類(比較例2～15)の酸エッチャントを用意した。これらの配合比は表2に示すように互いに異なる。またこれらの酸エッチャントの温度、エッティング速度、粘性度及び表面張力は表2に示される。更にこれらのエッティング速度及び粘性度の関係は図1の×印で示される。これらの酸エッチャントを用いて実施例1と同様に両面PWをそれぞれ30秒間だけ酸エッティングした。

【0017】<比較試験2>実施例2～20及び比較例2～15の33種類の酸エッチャントによるエッティング前後の光沢度を上述した光沢度計を用いて、実施例1及び比較例1と同様に測定し、それぞれの光沢度低下率を算出した。この光沢度低下率が8%を越え、かつ目視で光沢度が非常に均一なものを「疊化あり」と判定し、8%未満であって目視で光沢度が不均一なものを疊化があったとは言えない「疊化なし」の判定をした。その結果を表2に示す。

#### 【0018】

【表2】

(エッティング時間: 30秒)

	HF:HNO <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O	エッティング 温度 (°C)	エッティング 速度 (μm/分)	粘性度 (mPa·s)	表面 張力 (dyne/cm)	光沢度の 低下率 (%)	曇化 の 有無
実施例 2	2:1:1:0	25	96.0	2.0	60.2	91	あり
" 3	1:3:1:0	35	39.0	1.6	60.1	68	"
" 4	1:3:1:0	40	52.5	2.5	60.1	74	"
" 5	13:4:13:0	25	62.0	3.5	60.5	77	"
" 6	2:1:1.5:1.5	"	16.0	3.1	62.3	41	"
" 7	2:1:1.5:0.5	"	15.0	3.2	60.9	55	"
" 8	5:5:1:1:0	"	50.0	1.5	60.1	70	"
" 9	2:1:1:4:0	"	55.0	4.0	60.5	79	"
" 10	2:1:1:3:0	"	68.0	2.8	60.3	81	"
" 11	3:1:9:0.82	30	38.0	18.0	63.6	11	"
" 12	3:1:10:7:1.7	"	24.0	18.0	63.9	10	"
" 13	3:1:12:4:2.7	"	17.0	18.0	64.2	8.6	"
" 14	3:1:7:5:1	"	41.0	15.0	63.8	29	"
" 15	3:1:9:2	"	29.0	15.0	64.1	26	"
" 16	3:1:10:4:3	"	20.0	15.0	64.4	20	"
" 17	3:1:5:4:1.4	"	39.0	9.5	64.3	51	"
" 18	3:1:6:4:2.4	"	25.0	9.5	64.7	43	"
" 19	3:1:7:4:3.4	"	19.0	9.5	65.0	31	"
" 20	2:1:4:9:1.9	"	34.0	9.5	64.5	40	"
比較例 2	1:3:0.5:0	25	3.0	1.5	55.4	3	なし
" 3	1.5:5:1:0	"	3.0	1.4	53.7	3	"
" 4	4:1:3:13:0	"	3.0	7.0	59.8	7	"
" 5	1:1:5:5:0	"	1.0	15.0	60.2	1	"
" 6	3:1:10:7:0.6	30	30.0	22.0	63.0	4	"
" 7	3:1:12:7:1.4	"	20.0	22.0	63.3	3	"
" 8	3:1:14:7:2.3	"	13.0	22.0	63.5	2	"
" 9	3:1:4:3:0.3	"	52.0	9.5	64.0	60	"(*
" 10	3:1:6:0.1	"	50.0	15.0	62.1	49	"(*)
" 11	3:1:15:4	"	5.0	18.0	64.4	0	なし
" 12	8:1:8:5:5.5	"	4.7	9.5	64.7	0	"
" 13	2:1:7:7:8.5	"	1.9	5.0	64.6	0	"
" 14	1:2:3:5:11	"	0.7	1.4	64.2	0	"
" 15	3:1:1:7:1	"	0.4	1.1	65.7	0	"

【0019】比較例9及び比較例10は、目視で光沢度がまだらで不均一であったため、光沢度の低下率が8%を越えていたが、「曇化なし」の判定をした。表2から明らかなように、エッティング速度が7μm/分以上40μm/分未満であって、粘性度が1.4~18.5mPa·秒であるか、又はエッティング速度が40μm/分以上100μm/分以下であって、粘性度が1.4~4.5mPa·秒であって、表面張力が少なくとも60dyne/cmのエッチャントを用いることにより、LW, GW又は両面PWに対してエッティングによるTTVの劣化をエッティング深さの5%以下に抑え、かつウェーハの光沢度を低下させることができる。特に両面同時研磨の後に本発明のエッチャントによりウェーハ裏面を化学エッティングで曇化することにより、極めて高い平坦度を有し、かつ光沢度の差による表裏を容易に区別可能なシリコンウェーハが得られる特長がある。

【図面の簡単な説明】  
【図1】実施例と比較例のエッティング速度と粘性度を変化させたときの曇化状況を示す図。

【図2】本発明のエッチャントによるシリコンウェーハ表面の処理状況を示す模式図。

【図3】両面同時研磨した後にウェーハ裏面を曇化する固定式エッティング法を示す図。

(a) 第2化学エッチャントによりウェーハ裏面をエッティングしている状況を示す断面図。

(b) エッティングしたウェーハ裏面を純水で洗浄している状況を示す断面図。

【図4】実施例1と比較例1のエッティング取りしろに対

【0020】なお、比較試験2では、エッティング時間を30秒としたので、各例のエッティングによる取りしろはエッティング速度の半分の値、例えば実施例2では48.0μmである。エッティング時間を変えれば、即ちエッティングによる取りしろを変えれば表2と異なる結果となる。

【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、エ

50

ッティング速度が7μm/分以上40μm/分未満であって、粘性度が1.4~18.5mPa·秒であるか、又はエッティング速度が40μm/分以上100μm/分以下であって、粘性度が1.4~4.5mPa·秒であって、表面張力が少なくとも60dyne/cmのエッチャントを用いることにより、LW, GW又は両面PWに対してエッティングによるTTVの劣化をエッティング深さの5%以下に抑え、かつウェーハの光沢度を低下させることができる。特に両面同時研磨の後に本発明のエッチャントによりウェーハ裏面を化学エッティングで曇化することにより、極めて高い平坦度を有し、かつ光沢度の差による表裏を容易に区別可能なシリコンウェーハが得られる特長がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例と比較例のエッティング速度と粘性度を変化させたときの曇化状況を示す図。

【図2】本発明のエッチャントによるシリコンウェーハ表面の処理状況を示す模式図。

【図3】両面同時研磨した後にウェーハ裏面を曇化する固定式エッティング法を示す図。

(a) 第2化学エッチャントによりウェーハ裏面をエッティングしている状況を示す断面図。

(b) エッティングしたウェーハ裏面を純水で洗浄している状況を示す断面図。

【図4】実施例1と比較例1のエッティング取りしろに対

するTTVの変化を示す図。

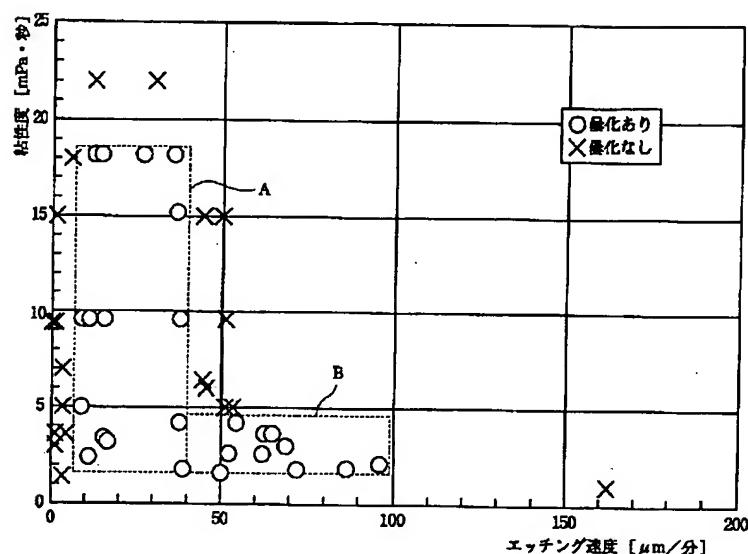
【図5】実施例1のエッティング取りしろに対する光沢度の変化を示す図。

【図6】比較例1のエッティング取りしろに対する光沢度の変化を示す図。

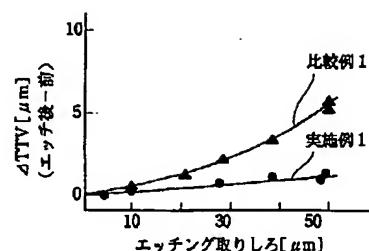
【符号の説明】

- 10 シリコンウェーハ
- 11 台板
- 12 容器
- 13 筒
- 14 酸エッチャント

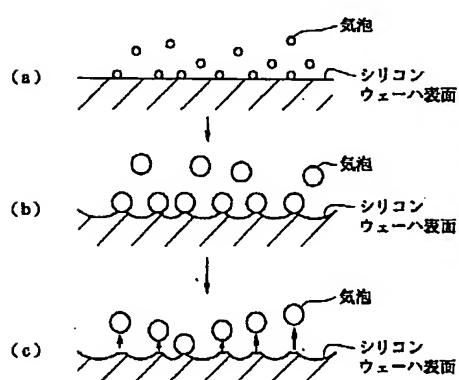
【図1】



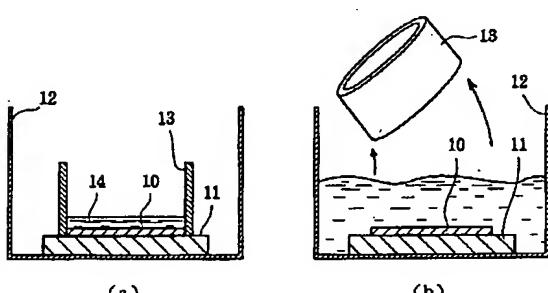
【図4】



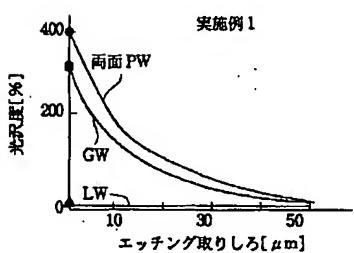
【図2】



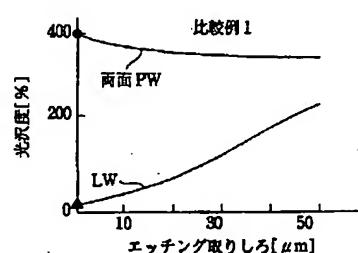
【図3】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(72)発明者 高石 和成  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内

(72)発明者 新行内 隆之  
東京都千代田区大手町1丁目5番1号 三  
菱マテリアルシリコン株式会社内